

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302319

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 123/16	J B Y		C 0 9 J 123/16	J B Y
153/00	J D J		153/00	J D J
G 0 9 F 3/10			G 0 9 F 3/10	C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-121984

(22) 出願日 平成8年(1996)5月16日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 佐藤 信也

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 鈴木 幹雄

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ホットメルト接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 低分子量物のしみ出しがなく、冷却固化後にはタック力が消失し、更には使い捨ておむつ等の衛生用品の組立用の接着剤として用いた場合でも、該使い捨ておむつの風合いを損なうことがないホットメルト接着剤組成物を提供すること。

【解決手段】 密度が0.90g/cm³以下であるエチレン- α -オレフィン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体、及び粘着付与樹脂を具備することを特徴とするホットメルト接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 密度が0.90g/cm³以下であるエチレン-α-オレフィン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体、及び粘着付与樹脂を具備することを特徴とするホットメルト接着剤組成物。

【請求項2】 上記エチレン-α-オレフィン共重合体の含有量が10～80重量%であり、上記スチレン-スチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体の含有量が1～50重量%であり、上記粘着付与樹脂の含有量が19～60重量%である請求項1記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項3】 上記スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体におけるスチレンの含有量が、10～35重量%である請求項1又は2のいずれかに記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項4】 更に、可塑化オイルを含有する請求項1～3のいずれかに記載のホットメルト接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、使い捨ておむつ、生理用ナプキン等の衛生用品の組み立て等に好適に用いられるホットメルト接着剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】一般に、使い捨ておむつや生理用ナプキン等の衛生用品、特に使い捨ておむつは、むれ、かぶれ防止機能を高めるため、(a)多孔質ポリエチレンフィルムをバックシート（外側シート）に使用したものや、(b)立体ギャザーと呼ばれる股ギャザーを使用したものなどが提案されて使用されている。上記(a)の使い捨ておむつは、通常、不織布をトップシート（肌に接する内側シート）に用い、該トップシートをバックシートにホットメルト接着剤を介して接着して構成されている。また、(b)の使い捨ておむつは、立体ギャザー（伸縮性材料を不織布で包み込んだもの）と上記トップシート及び/又はバックシートとをホットメルト接着剤を介して接着して構成されている。そして、上記(a)及び(b)の使い捨ておむつに用いられる上記ホットメルト接着剤には、使い捨ておむつの特性上、①バックシートとして用いられる多孔質ポリエチレンフィルムに接着剤中の低分子量物がしみ出して美観を損なわないこと、②上記立体ギャザーの組み立てに用いる場合には肌に触れてもかぶれないこと、③柔軟でかつ白色もしくは無色であり無臭であること等が重要な性能として要求されている。

【0003】上記ホットメルト接着剤としては、従来から、合成ゴム質をベースポリマーとした合成ゴム系のホットメルト接着剤が使用されている。この合成ゴム系のホットメルト接着剤は、常温でも粘着性を有し、いわばべたべたした状態のものであるが、該ホットメルト接着

剤に含有させることのできる低分子量物の量が他のポリマーを用いた接着剤に比べて極端に多いため、むれ防止のために使用される多孔質ポリエチレンフィルムからのしみ出しを抑制することができる。しかし、最近では、使い捨ておむつの風合いをさらに柔らかくし、かつコストダウンを図る観点から、使い捨ておむつの構成材料である上記多孔質ポリエチレンフィルム及び不織布の目付（重量）が低減されているが、上記の合成ゴム系ホットメルト接着剤は、このように基材の目付が低減された場合にまで、しみ出しを抑制することができなかった。このため、従来の合成ゴム系のホットメルト接着剤を用いた使い捨ておむつにおいては、しみ出しにより、美観を損なったり、肌側にしみ出して着用者の肌に触れてかぶれを起こすなどの問題、即ち上記①又は②の性能を満足することができないという問題があった。

【0004】また、上記のしみ出しを防止する方法として、ホットメルト接着剤における低分子量物の配合量を低減することが考えられているが、このようにすると、接着力が低下するため、所期の接着力が得られないという問題がある。また、繊維間からの接着剤の露出防止のため、接着剤の粘度を高めること等が考えられているが、未だ満足できるレベルに達していない。また、ベタつきの小さい接着剤としては、エチレン-酢ビコポリマー（EVA）やエチレン-α-オレフィン共重合体をベースポリマーとし、これに粘着付与樹脂、ワックス類を添加したEVA系あるいはα-オレフィン系のホットメルト接着剤が、通常使用されている。このホットメルト接着剤は、溶融時に粘着性を有するものであり、ベースポリマーは結晶性を有するため、接着の冷却すると、ベースポリマーが結晶化（いわばかちかちの状態に固まる）し、タック力を消失する。したがって、冷却後には、接着剤が直接肌に触れてもかぶれないという特性を有している。しかしながら、結晶化した後の風合いが固いため、使い捨ておむつ自体が固くなり、時に着用者の肌が擦れてかぶれるという問題が生じる。

【0005】また、風合いを柔らかくするためには、液状可塑剤を添加することが考えられているが、上記のベースポリマーを有するホットメルト接着剤に上記液状可塑剤を添加すると、冷却後にもタック力が残り、使用時に肌等に悪影響を及ぼす。

【0006】要するに、従来提案されていたホットメルト接着剤は、上記①～③の全てを満足するものではなく、上記①～③を全て満足するホットメルト系接着剤の開発が要望されているのが現状である。

【0007】従って、本発明の目的は、低分子量物のしみ出しがなく、冷却固化後にはタック力が消失し、更には使い捨ておむつ等の衛生用品の組立用の接着剤として用いた場合でも、該使い捨ておむつの風合いを損なうことがないホットメルト接着剤組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、永久歪みが50%以下であり且つヒステリシス比が5.0以下であるエチレン- α -オレフィン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体、及び粘着付与樹脂を含有することを特徴とするホットメルト接着剤組成物を提供することにより上記目的を達成したものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明のホットメルト接着剤組成物について更に詳細に説明する。本発明のホットメルト接着剤組成物は、特定のエチレン- α -オレフィン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体（以下、「SEPS」と称す）、及び粘着付与剤を具備することを特徴とする。

【0010】本発明のホットメルト接着剤組成物において用いられる上記の特定のエチレン- α -オレフィン共重合体は、その密度が0.90g/cm³以下、好ましくは0.880~0.860g/cm³であるエチレン- α -オレフィン共重合体である。上記密度が0.90g/cm³を超えると、ホットメルト接着剤として、溶融粘度が高くなりすぎる。ここで、上記密度は、通常公知のポリマーの密度測定と同様にして測定されるものである。

【0011】上記エチレン- α -オレフィン共重合体としては、上記密度を満足すれば、特に制限されないが、シクロペンタジエニル錯体を触媒として用いて共重合させてなるエチレン- α -オレフィン共重合体が好ましく挙げられる。

【0012】上記エチレン- α -オレフィン共重合体において、エチレンと共重合させる α -オレフィンとしては、炭素数が3~30の α -オレフィン、具体的には例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘプテン、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4、4-ジメチルペンテン-1、オクタデセン等が挙げられる。これらの中でも1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘプテン、4-メチルペンテン-1が好ましく用いられる。

【0013】また、上記エチレン- α -オレフィン共重合体において、エチレンと α -オレフィンとを共重合させる際に触媒として用いられる上記シクロペンタジエニル錯体としては、次式(I)に示される化合物等が挙げられる。

【0014】 $ML_x \cdots (I)$

〔式中、Mは、Zr、Ti、Hf、V、Nb、TaおよびCrからなる群から選ばれる遷移金属を示し、Lは、該遷移金属に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する基、炭素数1~12の炭化水素基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~12のアリーロキシ基、炭素数1~12のトリアルキルシリル基、S

O₃ R基（ただしRはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1~8の炭化水素基）、ハロゲン原子または水素原子を示し、xは上記遷移金属の原子価と同じ数である。但し、上記Lは、複数個配位している場合にはそれぞれ異なる基であっても良いが、少なくとも1つはシクロペンタジエニル骨格を有する基である。即ち、上記xが1の場合には、上記Lはシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、上記xが2以上の場合には、複数個の上記Lの内少なくとも一つは、シクロペンタジエニル骨格を有する基である。〕

【0015】上記のシクロペンタジエニル骨格を有する基としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、などのアルキル置換シクロペンタジエニル基；あるいはインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。また、これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

【0016】上記のシクロペンタジエニル骨格を有する基としては、上述の例示したものの中でも、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。

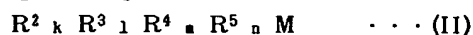
【0017】また、上記一般式(I)で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基；シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【0018】また、上記の炭素数1~12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。

【0019】また、上記SO₃R基としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。

【0020】このようなシクロペンタジエニル骨格を有する基を含む化合物としては、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記式(II)で示される。

【0021】



〔式中、Mは上記遷移金属であり、R² は、シクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、R³、R⁴ およびR⁵ は、それぞれシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO₃R基、ハロゲン原子または水素原子であり、kは1以上の整数であり、k+1+m+n=4である。〕

【0022】また、本発明では上記式(II)において、R²、R³、R⁴ およびR⁵ のうち少なくとも2個、例えばR² 及びR³ がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である化合物が好ましく用いられ、これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基（例えばR² 及びR³）は、上述の如く結合されていてもよい。

【0023】以下に、Mがジルコニウムである上記化合物について具体的な化合物を例示する。ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）ビス4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリ

ド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ジメチルシリレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジベンジルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）

ジルコニウムジクロリド。

【0024】なお、上述の例示した化合物において、ジメチルシクロペンタジエニル等のシクロペンタジエニル環の二置換体は1, 2-および1, 3-置換体を含み、ジメチルシクロペンタジエニル等の三置換体は1, 2, 3-および1, 2, 4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は*n*-, *i*-, *sec*-, *tert*-などの異性体を含む。また、上記化合物としては、上記Mがジルコニウムである上述の化合物において、ジルコニウムを、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルまたはクロムに置換したシクロペンタジエニル錯体も例示される。

【0025】また、上記シクロペンタジエニル錯体は、その使用に際しては、単独又は混合物とし用いることができる。また、炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。特に、本発明においては、上記シクロペンタジエニル錯体として、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基を配位子としたジルコノセン化合物が好ましく用いられる。

【0026】また、上記シクロペンタジエニル錯体は、通常のアミノオキサン化合物又は該シクロペンタジエニル錯体と反応して安定なアニオンを形成する化合物と併用することもできる。

【0027】また、本発明におけるシクロペンタジエニル錯体触媒としては、特開平4-253711号公報、特開平4-279592号公報、特表平6-503585号公報、特開平3-188092号公報又は特開平2-84407号公報に記載されている重合触媒を用いることもできる。

【0028】上記エチレン- α -オレフィン共重合体におけるエチレンと α -オレフィンとの配合割合は、エチレンが好ましくは40~98重量%、 α -オレフィンが好ましくは60~2重量%である。

【0029】上記エチレン- α -オレフィン共重合体は、エチレンと α -オレフィンとを、シクロペンタジエニル錯体の存在下に、100~3,000kg/cm²、好ましくは300~2,000kg/cm²、125~250℃、好ましくは150~200℃の温度で高圧イオン重合法により重合して、製造することができる。特に、上記シクロペンタジエニル錯体と上記アミノオキサン化合物とを併用して重合するには、特開昭61-130314号公報、同60-35006号公報、同58-19309号公報、同60-35008号公報、特開平3-163088号公報等に記載の方法に従って、また、上記シクロペンタジエニル錯体及び該シクロペンタジエニル錯体と反応して安定なアニオンを形成する化合物を併用して重合するには、ヨーロッパ特許第277,004号明細書、国際公開WO92/01723号公報等に記載されている高圧イオン重合法に従っ

て、重合することができる。

【0030】また、上記エチレン- α -オレフィン共重合体のMFR (JIS K-7210; 190℃、2.16kg荷重で測定)は、好ましくは0.5~500g/10分である。

【0031】また、上記エチレン- α -オレフィン共重合体は、その永久歪みが好ましくは50%以下、更に好ましくは0~30%であり、且つヒステリシス比が好ましくは5.0以下、更に好ましくは1.0~3.5であるが望ましい。一方、上記永久歪みが50%を超える、又は上記ヒステリシス比が5.0を超えると、ホットメルト接着剤として溶融粘度が高くなる傾向があり好ましくない。

【0032】上記永久歪み及び上記ヒステリシス比は、それぞれ、下記の如くして測定されるものである。

永久歪みの測定法; 下記のヒステリシス比の測定法と同様にして、試料を100%延伸した後初期のチャック間距離とした際の試料の長さを測定し、100%延伸した場合の初期長さ(初期のチャック間距離)に対する弛緩できない長さ(初期長さよりも伸びて長くなった部分の長さ)の割合(%)を求め、これを永久歪みとした。

ヒステリシス比の測定法; 各試料の伸縮性を調べる為、積算装置付伸長試験機を使って、ヒステリシス比を測定した。即ち、上記弾性部材により幅25mmの試料を作成し、該試料を上記試験機にチャック間距離が100mmとなるように固定し、次いで、各試料を300mm/minの速度で100%延伸して延伸曲線を作成し、引き続き同じ速度で緩めてチャック間が初めの長さの100mmになった所で緩めるのを止めて弛緩曲線を作成し、各々延伸曲線下及び弛緩曲線下の面積を測定し、これらを次式に代入して、ヒステリシス比を算出した。

ヒステリシス比=延伸曲線下の面積/弛緩曲線下の面積

【0033】また、本発明において用いられる上記SEPSは、ポリマー中に含有することのできる低分子量物が極めて多いため、該低分子量物のしみ出しを抑制することができる成分であり、両端のスチレンポリマーブロックの間にエチレン構造とプロピレン構造とが混在してなる構造を有するものである。また、上記SEPSは、エチレン- α -オレフィン共重合体と化学構造的に同じ骨格を有するため、他の合成ゴム、例えばスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS)等に比して、上記エチレン- α -オレフィン共重合体に対する良好な相溶性を有し、得られる接着剤組成物の低温接着性を大幅に改善することができる。

【0034】上記SEPSにおけるスチレンの含有量は、10~35重量%の範囲内とするのが好ましい。上記含有量が10重量%未満であると、冷却後にもタック

力が残ってしまい、35重量%を超えると、低温接着性が低下する傾向がみられるので、好ましくない。

【0035】上記SEPSは、例えば、両端のスチレンポリマーブロックの間がイソブレンポリマーブロックであるスチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体のイソブレンポリマー部分を水素添加する等して得ることができる。

【0036】また、本発明において用いられる上記粘着付与樹脂としては、通常のホットメルト接着剤組成物に用いられるものであれば特に制限されないが、例えば、水素添加された芳香族系石油樹脂、水素添加された脂肪族系石油樹脂、水素添加されたテルペン系樹脂等の水素添加された樹脂等が、水素添加することによって化学構造上、二重結合が極端に少なくなることから、熱に対する安定性が良好で、経時劣化による色相の変化や臭気の問題がないため、特に好ましく用いられる。また、このような粘着付与樹脂は、上記エチレン- α -オレフィン共重合体及びSEPSに対する相溶性に優れているため、その使用によって接着性が阻害されることはない。なお、上記粘着付与樹脂の軟化温度は、特に限定されるものではなく、常温で固体であっても液体であってもよいが、液体のものが、可塑性としての効果を有することから好ましい。

【0037】本発明のホットメルト接着剤組成物において、上記エチレン- α -オレフィン共重合体の含有量は、好ましくは10～80重量%、更に好ましくは15～50重量%であり、上記スチレン-スチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体の含有量は、好ましくは1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%であり、上記粘着付与樹脂の含有量は、好ましくは19～60重量%、更に好ましくは30～50重量%である。尚、ここで上記含有量は、後述する添加剤を含まない成分の合計量を100とした時の%である。具体的には、上記エチレン- α -オレフィン共重合体、上記SEPS、上記粘着付与樹脂及び後述する必要に応じて用いられる可塑性の合計量を100としたときの重量%である。上記エチレン- α -オレフィン共重合体の配合量が、10重量%未満であると、ホットメルト接着剤の凝集力が低くなり好ましくない。また、80重量%を超えると、ホットメルト接着剤の熔融粘度が高くなり過ぎ好ましくない。上記SEPSの配合量が、1重量%未満であると、相溶性が悪化し、逆に50重量%を超えると、低温接着性及び風合いが悪化する場合があるので好ましくない。上記粘着付与樹脂の配合量が60重量%を超えると、風合いが悪くなるとともに低温接着性が悪化し、19重量%未満であると、被着体に対する濡れ性が低下して初期接着力が悪くなる場合があるので好ましくない。

【0038】また、本発明のホットメルト接着剤組成物には、上記エチレン- α -オレフィン共重合体、上記S

EPS、上記粘着付与樹脂以外に、必要に応じて可塑性を配合してもよい。上記可塑性としては、ホットメルト接着剤組成物に使用されるものであれば特に限定するものではなく従来公知のものが用いられ、例えば、可塑性オイル等が挙げられる。このような可塑性は、液状であってもまた固体状であっても差し支えない。上記可塑性を用いる場合の該可塑性の配合量は、接着剤の固化時間及び固化後のタック力という観点から、好ましくは1～40重量%、更に好ましくは5～30重量%である。

10 【0039】更に、本発明のホットメルト接着剤組成物には、上記の各成分に加えて更に、従来公知の酸化防止剤、安定剤、充填剤及び顔料等の添加剤を必要に応じて適宜選択して配合することができ、それぞれ単独でもしくはそれぞれ混合して用いることができる。さらに、上記添加剤に加えて各種の熱可塑性高分子化合物を添加することもできる。

【0040】本発明のホットメルト接着剤組成物は、例えば上記各原料を、溶融各釜混合釜に入れて加熱混合する等して、使用に供することができる。

20 【0041】本発明のホットメルト接着剤組成物は、使い捨ておむつや生理用ナプキン等の製造用（具体的には、トップシートとバックシート等各部材の貼り合せ用）の接着剤として有用である他、製本用、ダンボール製造用等として好適である。

【0042】

【実施例】次いで、実施例により本発明を更に具体的に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例における各種物性の測定方法は以下の通りである。

30 【0043】＜接着性＞紙おむつに主として使用されているポリエチレンフィルム（具体的には花王製透湿シート35g/m²）と不織布（具体的にはポリエチレンテレフタレート（PET、芯）/ポリエチレン（PE、鞘）芯鞘繊維からなる坪量20g/m²の不織布）とを用意した。そして、該ポリエチレンフィルムと不織布とを実施例で得られたホットメルト接着剤組成物を用いて、塗布温度120～150℃、塗布量0.05g/m²でビード状に塗布して、接着して試験片を得た。得られた試験片を20℃の温度雰囲気下に24時間放置したのち取り出し、手で接着された両者を引き剥がし、材料破断の場合を○、界面剥離の場合を×、その中間を△として評価した。また、同様に、不織布同士を接着した場合についても評価した。

40 【0044】＜タック力＞厚さ50μmのポリエステルフィルムに実施例で得られたホットメルト接着剤組成物を厚さ50μmで塗布した。これを25mm×125mmに切断し、この切断されたものを接着剤組成物が塗布された面を外側にしてループ状にして、これをサンプルとした。このサンプルを20℃雰囲気下、300mm/minで25mm巾の被着体（ポリエチレン板）に接着

11

させ、次いで、同スピードで引っ張り上げたときのサンプルと被着体とが剥離する際の力を測定した。尚、測定は、塗布直後と塗布1時間後との2回行い、それぞれ、5個のサンプルについての平均を測定値とした。

【0045】＜硬度＞20℃温度雰囲気下で直径65mm、深さ12mmのリングに溶融したホットメルト接着剤組成物を流し込み冷却固化後所定の硬度計で測定した（JIS K6301に準拠）。

＜しみ出し性＞厚さ50mmのポリエステルフィルムにホットメルト接着剤組成物を厚さ50μmで塗布し、これをテスト試料として、市販の30g/cm²の多孔質ポリエチレンフィルムと張り合わせ、60℃で1週間放置した。そして、その後のしみ出し度合いを目視で判定した。全くしみ出さずフィルムの隠蔽性が確保されている場合を○、完全にしみ出した場合を×、その中間を△とした。

【0046】＜熱安定性＞

①粘度低下率

180℃の温度雰囲気下で実施例で得られたホットメルト接着剤組成物を72時間放置し、その前後の粘度を測定して粘度低下率を算出し、これを熱安定性の指標とした。算出式は、下記のとおりである。

12

粘度低下率 $[(V_0 - V) / V_0] \times 100 (\%)$

V : 180℃、72時間放置後のホットメルト接着剤組成物の160℃での溶融粘度。

V₀ : 熱履歴を受ける前のホットメルト接着剤組成物の160℃での溶融粘度。

②色相

180℃温度雰囲気下に72時間放置し、その時点での組成物の色相を目視で判定した。完全に無色あるいは白色の場合を○、やや着色のある場合を△、明らかに着色のある場合を×とした。

③臭気

180℃温度雰囲気下に72時間放置し、その時点での組成物の臭気を官能テスト（パネラー10名）によって評価した。無臭の場合を○、やや臭気のある場合を△、明らかに臭気のある場合を×とした。

【0047】〔実施例〕〔表1〕に示す配合で各成分を混合し、更に150℃で溶融混練して、各ホットメルト接着剤組成物を調製した。得られたホットメルト接着剤組成物について、上述の各評価を行った。その結果を〔表2〕に示す。

【0048】

〔表1〕

10

20

【0049】

* * 【表2】

13

(8)

14

特開平9-302319

		実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		エチレン-1-プロペン共重合体		エチレン-1-ヘキセン共重合体		エチレン-1-オクタン共重合体		エチレン-1-ドデカン共重合体		エチレン-1-オクタン共重合体
組成		20	35	20	10	15	30	30	30	35
粘着付与樹脂	水添テルペン系樹脂	「クリアロンP-105」(安原(株)製) 軟化点100℃								
	水添芳香族系石油樹脂	「アルコンP-100」(秀川化学(株)製) 軟化点100℃								
	水添脂肪族系石油樹脂	「イーストタックH-100W」(ノースロップ(株)製) 軟化点100℃								
	SEPS	「セプトン 2023」(クラレ(株)製) Melt Index-1g/10min スチレン含有量-13%								
可 塑 剤	可 塑 剤	「セプトン 2043」(クラレ(株)製) Melt Index-17g/10min スチレン含有量-13%								
	酸化防止剤	「イルガノックス1010」(チバガイギー(株)製)								
	紫外線吸収剤	「チヌビンP」(チバガイギー(株)製)								
合 計		100.8	100.8	100.8	100.8	100.8	100.8	100.8	100.8	100.8

尚、表中の配合量(数値)は、それぞれ重量部である。

BEST AVAILABLE COPY

		実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
熔融粘度 (160℃ cps)		1000	1万	7000	9000	3000	5万	4万	2.5万	3万
軟化点 (℃)		75	84	80	78	76	98	95	87	90
接 着 性 (20℃)	PE+NW*	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	NW+NW	○	○	○	○	○	○	○	○	○
タック力 (20℃)	塗布直後	500	350	400	450	470	250	265	300	290
	1時間後	500	340	400	440	460	250	260	300	285
しみ出し性 (60℃×1週間後)		○	○	○	○	○	○	○	○	○
熱安定剤	180℃×72時間後の 粘度低下率 (at 160℃)	10	6	7	8	9	2	3	5	4
	180℃×72時間後の色相	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	180℃×72時間後の臭気	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*表中、PEは、ポリエチレンフィルムを示し、NWは、不織布を示す。

【0050】

【発明の効果】本発明のホットメルト接着剤組成物は、
低分子量物のしみ出しがなく、冷却固化後にはタック力*

*が消失し、更には使い捨ておむつ等の衛生用品の組立用の
接着剤として用いた場合でも、該使い捨ておむつの風
合いを損なうことがないものである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-302319

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl.

C09J123/16
C09J153/00
G09F 3/10

(21)Application number : 08-121984

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 16.05.1996

(72)Inventor : SATO SHINYA
SUZUKI MIKIO

(54) HOT-MELT ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hot-melt adhesive composition containing a specific ethylene- α -olefin copolymer, styrene-ethylene-propylene-styrene block copolymer and an adhesiveness imparting agent, and suitable for assembling a hygienic material such as a diaper.

SOLUTION: This hot-melt adhesive composition contains (A) ethylene- α -olefin copolymer having $\leq 0.90\text{g/cm}^3$ density, (B) a styrene-ethylene-propylene-styrene block copolymer and (C) an adhesiveness imparting agent. Also, it is preferable to contain (D) a plasticizing oil. Further, as the content of each of the components, 10-80wt.% component (A), 1-50wt.% component (B) and 19-60wt.% component (C) are preferable. Also, in the component (B), the content of styrene is preferably 10-35wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hot melt adhesive material constituent used suitable for the assembly of sanitary goods, such as a disposable diaper and a sanitary napkin, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to steam sanitary goods, such as a disposable diaper and a sanitary napkin, especially a disposable diaper, to be able to fog and to raise a prevention function generally What used (a) porosity polyethylene film for the backseat (outside sheet), What used the crotch gathers called (b) solid gathers is proposed and used., Above The disposable diaper of (a) uses a nonwoven fabric for a top sheet (inside sheet which touches the skin), pastes up this top sheet on a backseat through hot melt adhesive, and is usually constituted. moreover The disposable diaper of (b) pastes up solid gathers (what wrapped the elasticity ingredient in the nonwoven fabric), the above-mentioned top sheet, and/or a backseat through hot melt adhesive, and is constituted. and the above (a) -- and -- that it cannot fog even if it touches the skin, in using for the assembly of the low-molecular-weight object in adhesives oozing out to the porosity polyethylene film used for the above-mentioned hot melt adhesive used for the disposable diaper of (b) as a ** backseat on the property of a disposable diaper, and not spoiling a fine sight, and the ** above-mentioned solid gathers, and ** -- it is demanded as engine performance with important it being flexible, and being white or colorlessness, and being no odor etc.

[0003] As the above-mentioned hot melt adhesive, the hot melt adhesive of the synthetic-rubber system which made quality of synthetic rubber the base polymer is used from the former. Although the hot melt adhesive of this synthetic-rubber system has adhesiveness also in ordinary temperature and is the thing of a condition the bottom all over so to speak, since many [compared with the adhesives using other polymers / extremely], the amount of the low-molecular-weight object which this hot melt adhesive can be made to contain can control the exudation from the porosity polyethylene film which is steamed and is used for prevention. however, the case where, as for the above-mentioned synthetic-rubber system hot melt adhesive, the eyes of a base material are reduced in this way although the eyes (weight) of the above-mentioned porosity polyethylene film which is the component of a disposable diaper, and a nonwoven fabric were reduced and it was recently from a viewpoint which makes aesthetic property of a disposable diaper still softer, and aims at a cost cut -- silverfish -- **** was not able to be controlled. for this reason, the disposable diaper using the hot melt adhesive of the conventional synthetic-rubber system -- setting -- silverfish -- appearance -- carrying out -- there was a problem that a fine sight cannot be spoiled, or it could not ooze out to a skin side, a wearer's skin could not be touched, and the engine performance of problems, i.e., the above-mentioned **, such as starting a rash, or ** could not be satisfied.

[0004] Moreover, as an approach of preventing the above-mentioned exudation, since adhesive strength will decline if it does in this way although it considers reducing the loadings of the low-molecular-weight object in hot melt adhesive, there is a problem that expected adhesive strength is not obtained. Moreover, although it considers raising the viscosity of adhesives etc. for exposure prevention of the

adhesives from between fiber, the level which can still be satisfied is not reached. Moreover, as small adhesives with solid one, an ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and an ethylene-alpha olefin copolymer are made into a base polymer, and the hot melt adhesive of the EVA system which added a tackifier and waxes to this, or an alpha olefin system is usually used. This hot melt adhesive has adhesiveness at the time of melting, a base polymer will crystallize (so to speak, it solidifies in a hard condition), and a base polymer will disappear the tuck force, if it cools after adhesion, since it has crystallinity. Therefore, after cooling, it has the property that it cannot fog even if adhesives touch the direct skin. However, since the aesthetic property after crystallizing is hard, the disposable diaper itself becomes hard and, by the way, the problem that it can rub and fog produces a wearer's skin.

[0005] Moreover, in order to make aesthetic property soft, it considers adding a liquefied plasticizer, but if the above-mentioned liquefied plasticizer is added to the hot melt adhesive which has the above-mentioned base polymer, the tuck force will remain also after cooling and it will have an adverse effect on the skin etc. at the time of an activity.

[0006] In short, the actual condition is that development of the hot melt system adhesives with which the hot melt adhesive by which the conventional proposal was made is not satisfied with of all of the above-mentioned **s - **s, and it is satisfied of all of the above-mentioned ** - ** is demanded.

[0007] Therefore, the object of this invention is to offer the hot-melt-adhesive constituent which does not spoil the aesthetic property of this disposable diaper, even when there is no exudation of a low-molecular-weight object, the tuck force disappears after cooling solidification and it uses as adhesives further for the assembly of sanitary goods, such as a disposable diaper.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned object is attained by offering the hot-melt-adhesive constituent characterized by this invention containing the ethylene-alpha olefin copolymer whose permanent set is 50% or less and, whose hysteresis ratio is 5.0 or less, a styrene-ethylene-propylene-styrene block copolymer, and a tackifier.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the hot-melt-adhesive constituent of this invention is further explained to a detail. The hot-melt-adhesive constituent of this invention is characterized by providing a specific ethylene-alpha olefin copolymer, a styrene-ethylene-propylene-styrene block copolymer ("SEPS" being called hereafter), and a tackifier.

[0010] the above-mentioned specific ethylene-alpha olefin copolymer used in the hot-melt-adhesive constituent of this invention -- the consistency -- 0.90g/cm³ the following -- desirable -- 0.880 - 0.860 g/cm³ it is -- it is an ethylene-alpha olefin copolymer. The above-mentioned consistencies are 0.90 g/cm³. If it exceeds, melt viscosity will become high too much as hot melt adhesive. Here, the above-mentioned consistency is usually measured like the density measurement of a well-known polymer.

[0011] Although it will not be especially restricted as the above-mentioned ethylene-alpha olefin copolymer if the above-mentioned consistency is satisfied, the ethylene-alpha olefin copolymer which comes to carry out copolymerization, using a cyclopentadienyl complex as a catalyst is mentioned preferably.

[0012] as the alpha olefin which carries out copolymerization to ethylene in the above-mentioned ethylene-alpha olefin copolymer -- a carbon number -- the alpha olefin of 3-30 -- concrete -- for example, a propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-heptene, 4-methyl pentene -1, and 4-methyl hexene - 1, 4, and 4-dimethyl pentene -1, octadecene, etc. are mentioned. 1-hexene, 1-octene, 1-heptene, and the 4-methyl-pentene -1 are preferably used also in these.

[0013] Moreover, in the above-mentioned ethylene-alpha olefin copolymer, the compound shown in a degree type (I) is mentioned as the above-mentioned cyclopentadienyl complex used as a catalyst in case copolymerization of ethylene and the alpha olefin is carried out.

[0014] MLX ... (I)

M shows among [type the transition metals chosen from the group which consists of Zr, Ti, Hf, V, Nb, Ta, and Cr. L The radical which is the ligand configured in these transition metals, and has a cyclopentadienyl frame, The hydrocarbon group of carbon numbers 1-12, the alkoxy group of carbon

numbers 1-12, the aryloxy radical of carbon numbers 1-12, The trialkylsilyl group of carbon numbers 1-12, and SO₃ R group (however, hydrocarbon group of the carbon numbers 1-8 in which R may have substituents, such as a halogen), a halogen atom, or a hydrogen atom is shown, and x is the same number as the valence of the above-mentioned transition metals. However, although two or more above L may be radicals different, respectively when having configured, at least one is a radical which has a cyclopentadienyl frame. That is, when Above x is 1, Above L is a radical which has a cyclopentadienyl frame, and when Above x is two or more, at least one of two or more above L is the radical which has a cyclopentadienyl frame.]

[0015] As a radical which has the above-mentioned cyclopentadienyl frame For example, a cyclopentadienyl group, a methylcyclopentadienyl radical, A dimethylcyclopentadienyl radical, a trimethylcyclopentadienyl radical, A tetramethylcyclopentadienyl radical, a pentamethylcyclopentadienyl group, An ethylcyclopentadienyl radical, a methylethyl cyclopentadienyl group, A propylcyclopentadienyl radical, a methylpropyl cyclopentadienyl group, A butylcyclopentadienyl radical, a methylbutyl cyclopentadienyl group, Alkylation cyclopentadienyl group [, such as a hexyl cyclopentadienyl group,]; or an indenyl group, 4, 5 and 6, a 7-tetrahydro indenyl group, a fluorenyl group, etc. can be illustrated. Moreover, these radicals may be permuted by the halogen atom, the trialkylsilyl group, etc.

[0016] as the radical which has the above-mentioned cyclopentadienyl frame -- a **** -- having illustrated -- although -- inside -- an alkylation cyclopentadienyl group -- especially -- being desirable .

[0017] Moreover, when the compound expressed with the above-mentioned general formula (I) contains two or more radicals which have a cyclopentadienyl frame, the radicals which have two cyclopentadienyl frames among those may be combined through permutation silylene radicals, such as permutation alkylene group; silylene radicals, such as alkylene group; isopropylidene, such as ethylene and a propylene, and diphenylmethylenes, or a dimethyl silylene radical, a diphenyl silylene radical, and a methylphenyl silylene radical, etc.

[0018] moreover, as a hydrocarbon group of the above-mentioned carbon numbers 1-12 An alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an aralkyl radical, etc. are mentioned. More specifically As an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, etc. are illustrated. As a cycloalkyl radical A cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, etc. are illustrated, as an aryl group, a phenyl group, a tolyl group, etc. are illustrated and benzyl, a neo fill radical, etc. are illustrated as an aralkyl radical. Moreover, as an alkoxy group, a methoxy group, an ethoxy radical, a butoxy radical, etc. are illustrated, as an aryloxy radical, a phenoxy group etc. is illustrated and a fluorine, chlorine, a bromine, iodine, etc. are illustrated as a halogen atom.

[0019] Moreover, the above SO₃ As R group, a p-toluene sulfonate group, a methane sulfonate group, a trifluoromethane sulfonate group, etc. are illustrated.

[0020] As a compound containing the radical which has such a cyclopentadienyl frame, when the valence of transition metals is 4, for example, it is more specifically shown by the following formula (II).

[0021]

R₂ k R₃ l R₄ m R₅ n M ... M is the above-mentioned transition metals among (II) [type. R₂ the radical (ligand) which has a cyclopentadienyl frame -- it is -- R₃ and R₄ And R₅ The radical which has a cyclopentadienyl frame, respectively, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an aralkyl radical, an alkoxy group, an aryloxy radical, a trialkylsilyl group, and SO₃ It is R group, a halogen atom, or a hydrogen atom, and k is one or more integers and is k+l+m+n=4.]

[0022] Moreover, in this invention, it sets at an above-mentioned ceremony (II), and is R₂, R₃, and R₄. And R₅ They are at least two pieces, R₂ [for example,], inside. And R₃ The radical (for example, R₂ and R₃) which the compound which is the radical (ligand) which has a cyclopentadienyl frame is used preferably, and has these cyclopentadienyl frames may be combined like ****.

[0023] Below, M illustrates a compound concrete about the above-mentioned compound which is a zirconium. Screw (indenyl) zirconium jib ROMIDO screw (indenyl) zirconium dichloride -- a screw (indenyl) zirconium screw (p-toluene sulfonate) -- bis--- 4, 5, 6, and 7-tetrahydro indenyl zirconium

dichloride -- Screw (fluorenyl) zirconium dichloride, ethylene screw (indenyl) zirconium dichloride, an ethylene screw (indenyl) zirconium -- a jib -- ROMIDO and an ethylene screw (indenyl) dimethyl zirconium -- Ethylene screw (indenyl) diphenyl zirconium and ethylene screw (indenyl) methyl zirconium mono-chloride, An ethylene screw (indenyl) zirconium screw (methane sulfonate), An ethylene screw (indenyl) zirconium screw (p-toluene sulfonate), An ethylene screw (indenyl) zirconium screw (trifluoromethane sulfonate), Ethylene screw (4, 5, 6, 7-tetrahydro indenyl) zirconium dichloride, Isopropylidene (cyclopentadienyl-fluorenyl) zirconium dichloride, Isopropylidene (cyclopentadienyl-methylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Dimethyl silylene screw (cyclopentadienyl) zirconium dichloride, Dimethyl silylene screw (methylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Dimethyl silylene screw (dimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Dimethyl silylene screw (trimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Dimethyl silylene screw (indenyl) zirconium dichloride, a dimethyl silylene screw (indenyl) zirconium screw (trifluoromethane sulfonate), Dimethyl silylene screw (4, 5, 6, 7-tetrahydro indenyl) zirconium dichloride, Dimethyl silylene screw (cyclopentadienyl-fluorenyl) zirconium dichloride, Diphenyl silylene screw (indenyl) zirconium dichloride, methylphenyl silylene screw (indenyl) zirconium dichloride, Screw (cyclopentadienyl) zirconium jib ROMIDO screw (cyclopentadienyl) zirconium dichloride -- Screw (cyclopentadienyl) methyl zirconium mono-chloride, screw (cyclopentadienyl) ethyl zirconium mono-chloride, Screw (cyclopentadienyl) cyclohexyl zirconium mono-chloride, Screw (cyclopentadienyl) phenyl zirconium mono-chloride, Screw (cyclopentadienyl) benzyl zirconium mono-chloride, A screw (cyclopentadienyl) zirconium monochrome RIDOMONO hydride, A screw (cyclopentadienyl) methyl zirconium mono-hydride, A screw (cyclopentadienyl) dimethyl zirconium, a screw (cyclopentadienyl) diphenyl zirconium, A screw (cyclopentadienyl) dibenzyl zirconium, screw (cyclopentadienyl) zirconium methoxy chloride, Screw (cyclopentadienyl) zirconium ethoxy chloride, a screw (cyclopentadienyl) zirconium screw (methane sulfonate), A screw (cyclopentadienyl) zirconium screw (p-toluene sulfonate), A screw (cyclopentadienyl) zirconium screw (trifluoromethane sulfonate), Screw (methylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, screw (dimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Screw (dimethylcyclopentadienyl) zirconium ethoxy chloride, A screw (dimethylcyclopentadienyl) zirconium screw (trifluoromethane sulfonate), Screw (ethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, screw (methylethyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride, Screw (propylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, screw (methylpropyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride, Screw (butylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, screw (methylbutyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride, A screw (methylbutyl cyclopentadienyl) zirconium screw (methane sulfonate), Screw (trimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Screw (tetramethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, Bis (pentamethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride, screw (hexyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride, bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirconiumdichloride.

[0024] In addition, in two substitution products of cyclopentadienyl rings, such as dimethylcyclopentadienyl, in the compound which the **** illustrated, three substitution products, such as dimethylcyclopentadienyl, contain 1, 2, and 3- and 1 and 2, and 4-substitution product including 1 and 2- and 1, and 3-substitution product. Moreover, alkyl groups, such as propyl and butyl, contain isomers, such as n-, i-, sec-, and tert-. Moreover, as the above-mentioned compound, the cyclopentadienyl complex which permuted the zirconium by titanium, a hafnium, vanadium, niobium, the tantalum, or chromium is also illustrated in the above-mentioned compound whose above M is a zirconium.

[0025] Moreover, on the occasion of the activity, the above-mentioned cyclopentadienyl complex can be used as independent or mixture, and can be used. Moreover, you may dilute and use for a hydrocarbon or halogenated hydrocarbon. Especially, in this invention, as the above-mentioned cyclopentadienyl complex, a central metal atom is a zirconium and the zirconocene compound which made the ligand the radical which has at least two cyclopentadienyl frames is used preferably.

[0026] Moreover, the above-mentioned cyclopentadienyl complex can also be used together with the compound which reacts with the usual alumino oxan compound or this cyclopentadienyl complex, and forms a stable anion.

[0027] Moreover, as a cyclopentadienyl complex catalyst in this invention, the polymerization catalyst indicated by JP,4-253711,A, JP,4-279592,A, the Patent Publication Heisei No. 503585 [six to] official report, JP,3-188092,A, or JP,2-84407,A can also be used.

[0028] Ethylene is desirable, 40 - 98 % of the weight and an alpha olefin are desirable, and the blending ratio of coal of the ethylene and the alpha olefin in the above-mentioned ethylene-alpha olefin copolymer is 60 - 2 % of the weight.

[0029] the above-mentioned ethylene-alpha olefin copolymer -- ethylene and an alpha olefin -- the bottom of existence of a cyclo pen TAJINIERU complex -- 100-3,000kg/cm² -- preferably, at the temperature of 150-200 degrees C, a polymerization can be carried out by the high voltage ionic polymerization method, and 300-2,000kg/cm² 125-250 degrees C can be manufactured. In order to use together and carry out the polymerization of the above-mentioned cyclopentadienyl complex and the above-mentioned alumino oxan compound especially JP,61-130314,A, a 60-35006 official report, a 58-19309 official report, An approach given in a 60-35008 official report, JP,3-163088,A, etc. is followed. Moreover, in order to use together and carry out the polymerization of the compound which reacts with the above-mentioned cyclopentadienyl complex and this cyclopentadienyl complex, and forms a stable anion A polymerization can be carried out according to the high voltage ionic polymerization method indicated by the European Patent No. 277,004 description, the international disclosure WO 92/No. 01723 official report, etc.

[0030] Moreover, MFRs (it measures by JIS K-7210;190 degree C and 2.16kg load) of the above-mentioned ethylene-alpha olefin copolymer are 0.5-500g / 10 minutes preferably.

[0031] Moreover, the permanent set is 0 - 30% still more preferably 50% or less preferably, and the above-mentioned ethylene-alpha olefin copolymer is desirable although hysteresis ratios are 1.0-3.5 still more preferably 5.0 or less preferably. It is [an inclination for melt viscosity to become high as hot melt adhesive] and is not desirable, if the above-mentioned permanent set exceeds 50% on the other hand or the above-mentioned hysteresis ratio exceeds 5.0.

[0032] It is measured as following by carrying out the above-mentioned permanent set and the above-mentioned hysteresis ratio, respectively.

The measuring method of a permanent set; The die length of the sample at the time of considering as an early distance between chucks like the measuring method of the following hysteresis ratio, after extending a sample 100% is measured. the die length (the die length of the part which the initial length halfbeak was also extended and became long) to the initial length (early distance between chucks) at the time of extending 100% which cannot loosen -- it asked for (%) comparatively and this was made into the permanent set.

The measuring method of a hysteresis ratio; in order to investigate the elasticity of each sample, the hysteresis ratio was measured using the stretch test machine with addition equipment. A sample with a width of face of 25mm is created by the above-mentioned elastic member, and this sample is fixed so that the distance between chucks may be set to 100mm at the above-mentioned testing machine. Namely, subsequently Extend each sample 100% at the rate of 300 mm/min, and a drawing curve is created. The hysteresis ratio was computed by having stopped loosening in the place where it loosened at the succeeding same rate, and between chucks became 100mm of the first die length, having created the relaxation curve, having measured the area under a drawing curve and a relaxation curve respectively, and having substituted these for the degree type.

Hysteresis ratio = area under the area / relaxation curve under a drawing curve [0033] Moreover, since the above SEPS used in this invention has very many low-molecular-weight objects which can be contained in a polymer, it is the component which can control the exudation of this low-molecular-weight object, and has the structure where ethylene structure and propylene structure come to be intermingled between the styrene polymer blocks of ends. Moreover, since Above SEPS has the frame same in chemical structure as an ethylene-alpha olefin copolymer, as compared with other synthetic rubber (SIS), for example, a styrene-isoprene-styrene block copolymer, a styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS), a styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer (SEBS), etc., it has the good compatibility over the above-mentioned ethylene-alpha olefin copolymer, and can improve substantially

the low-temperature adhesive property of the adhesives constituent obtained.

[0034] As for the content of the styrene in Above SEPS, it is desirable to consider as 10 - 35% of the weight of within the limits. If the tack force remains also after cooling that the above-mentioned content is less than 10 % of the weight and it exceeds 35 % of the weight, since the inclination for a low-temperature adhesive property to fall will be seen, it is not desirable.

[0035] Above SEPS can carry out hydrogenating the isoprene polymer part of the styrene-isoprene-styrene block copolymer between [whose] the styrene polymer blocks of ends is an isoprene polymer block etc., and can be obtained.

[0036] moreover, as the above-mentioned tackifier used in this invention Although it will not be restricted especially if used for the usual hot-melt-adhesive constituent For example, aromatic series system petroleum resin by which hydrogenation was carried out, aliphatic series system petroleum resin by which hydrogenation was carried out, Since a double bond decreases extremely on the chemical structure when the resin by which hydrogenation was carried out, such as terpene system resin by which hydrogenation was carried out, hydrogenates, the stability over heat is good, and since there are no change of a hue and problem of an odor by degradation with the passage of time, it is used especially preferably. Moreover, since such a tackifier is excellent in the above-mentioned ethylene-alpha olefin copolymer and the compatibility over SEPS, an adhesive property is not checked by the activity. In addition, although especially the softening temperature of the above-mentioned tackifier may not be limited, and may be a solid-state in ordinary temperature or may be a liquid, its thing of a liquid is desirable from having the effectiveness as a plasticizer.

[0037] In the hot-melt-adhesive constituent of this invention, the content of the above-mentioned ethylene-alpha olefin copolymer is desirable, it is 15 - 50 % of the weight still more preferably, and the content of the above-mentioned tackifier is [the content of the above-mentioned styrene-styrene-propylene-styrene block copolymer is desirable, it is 5 - 30 % of the weight still more preferably one to 50% of the weight and] 30 - 50 % of the weight still more preferably 19 to 60% of the weight preferably ten to 80% of the weight. In addition, the above-mentioned content is % when setting to 100 the total quantity of the component which does not contain the additive mentioned later here. It is weight [when specifically setting to 100 the total quantity of the plasticizer used the above-mentioned ethylene-alpha olefin copolymer, Above SEPS, the above-mentioned tackifier, and if needed / of mentioning later] %. It becomes [the cohesive force of hot melt adhesive] low that the loadings of the above-mentioned ethylene-alpha olefin copolymer are less than 10 % of the weight and is not desirable. Moreover, if it exceeds 80 % of the weight, the melt viscosity of hot melt adhesive becomes high too much and is not desirable. If compatibility gets worse that the loadings of Above SEPS are less than 1 % of the weight and it exceeds 50 % of the weight conversely, since a low-temperature adhesive property and aesthetic property may get worse, it is not desirable. Since a low-temperature adhesive property may get worse, wettability [as opposed to / that it is less than 19 % of the weight / adherend] may fall and initial adhesive strength may worsen while aesthetic property becomes hard if the loadings of the above-mentioned tackifier exceed 60 % of the weight, it is not desirable.

[0038] Moreover, a need ***** plasticizer may be blended with the hot-melt-adhesive constituent of this invention in addition to the above-mentioned ethylene-alpha olefin copolymer, Above SEPS, and the above-mentioned tackifier. As the above-mentioned plasticizer, especially if used for a hot-melt-adhesive constituent, it does not limit, and a well-known thing is used conventionally, for example, plasticization oil etc. is mentioned. Even if such a plasticizer is liquefied and it is a solid-state-like again, it does not interfere. The loadings of this plasticizer in the case of using the above-mentioned plasticizer are 5 - 30 % of the weight still more preferably one to 40% of the weight preferably from a viewpoint of the solidification time amount of adhesives, and the tack force after solidification.

[0039] Furthermore, in addition to each above-mentioned component, if needed, additives, such as a well-known antioxidant, a stabilizer, a bulking agent, and a pigment, can be chosen suitably, can be blended, and it is independent respectively, or it can mix to the hot-melt-adhesive constituent of this invention, respectively, and they can be used for it further conventionally. Furthermore, in addition to the above-mentioned additive, various kinds of thermoplastic high molecular compounds can also be

added.

[0040] The hot-melt-adhesive constituent of this invention can carry out paying for example, each above-mentioned raw material to melting each *****, and carrying out heating mixing etc., and an activity can be presented with it.

[0041] The hot-melt-adhesive constituent of this invention is useful as adhesives for manufacture (specifically, it is an object for the lamination of each part material, such as a top sheet and a backseat) of a disposable diaper, a sanitary napkin, etc., and also suitable as the object for bookbinding, an object for corrugated paper manufacture, etc.

[0042]

[Example] Subsequently, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to these. In addition, the measuring method of the various physical properties in an example is as follows.

[0043] The polyethylene film (specifically 35g of Kao moisture-permeable plastic sheets/, m2) and nonwoven fabric [the nonwoven fabric of basis weight 20 g/m2 which specifically consists of polyethylene terephthalate (PET, heart) / polyethylene (PE, sheath) sheath-core fiber] which are mainly used for the <adhesive> disposable diaper were prepared. And the hot-melt-adhesive constituent obtained in the example in this polyethylene film and the nonwoven fabric is used, and it is the spreading temperature of 120-150 degrees C, 0.05g of coverage/, and m2. It applied in the shape of a bead, pasted up, and the test piece was obtained. After leaving the obtained test piece under a 20-degree C temperature ambient atmosphere for 24 hours, both who pasted up by ejection and the hand were torn off, and x and its medium were evaluated [the case of ingredient fracture] for the case of O and interfacial peeling as **. Moreover, it evaluated about the case where nonwoven fabrics are pasted up, similarly.

[0044] The hot-melt-adhesive constituent obtained in the example was applied to polyester film with a <tuck force> thickness of 50 micrometers by 50 micrometers in thickness. This was cut to 25mmx125mm, and the field where this cut thing was applied to the adhesives constituent was carried out outside, it was made the shape of a loop formation, and this was made into the sample. This sample was pasted up on the adherend (polyethylene plate) of 25mm width by 300 mm/min under 20-degree-C ambient atmosphere, and the force at the time of subsequently the sample and adherend when having pulled at this speed exfoliating was measured. In addition, measurement was performed twice immediately after spreading and as the 1-hour back of spreading, and the average about five samples was made into measured value, respectively.

[0045] The hot-melt-adhesive constituent fused to the ring with a diameter [of 65mm] and a depth of 12mm under the <degree-of-hardness> 20-degree-C temperature ambient atmosphere was slushed, and it measured with the hardness meter predetermined [after cooling solidification] (based on JIS K6301). Marketing is 2 30g/cm, applying a hot-melt-adhesive constituent to polyester film with a <exudation nature> thickness of 50mm by 50 micrometers in thickness, and using this as a test sample. It was left for one week at a porosity polyethylene film, lamination, and 60 degrees C. And the subsequent exudation degree was judged visually. O and the case where it oozed out thoroughly were made as x, and the medium was made into ** for the case where do not ooze out at all but the concealment nature of a film is secured.

[0046] The hot-melt-adhesive constituent obtained in the example under the temperature ambient atmosphere with a rate [of a <thermal stability> ** viscosity down] of 180 degrees C was left for 72 hours, the rate of a viscosity down was computed by having measured the viscosity before and behind that, and this was made into the index of thermal stability. The formula is as follows.

Rate of viscosity down $[(V_0 - V) / V_0] \times 100 (\%)$

V : melt viscosity of the hot-melt-adhesive constituent after 72-hour neglect (180 degrees C and 160 degrees C).

V₀ : 160-degree C melt viscosity of the hot-melt-adhesive constituent before receiving the heat history.

** It was left under 180 degrees-C temperature ambient atmosphere of hues for 72 hours, and the hue of the constituent in the event was judged visually. The case where there were O and coloring about the

case being colorlessness or where it is white, thoroughly was made a little as **, and the case where there was coloring clearly was made into x.

** It was left under 180 degrees-C temperature ambient atmosphere of odors for 72 hours, and the sensory test (ten panelists) estimated the odor of the constituent in the event. O and the case where there was an odor a little were made as **, and the case where there was an odor clearly was made into x for the odorless case.

[0047] Each component was mixed by the combination shown in [Example] [a table 1], melting kneading was carried out at 150 more degrees C, and each hot-melt-adhesive constituent was prepared. Each above-mentioned assessment was performed about the obtained hot-melt-adhesive constituent. The result is shown in [a table 2].

[0048]

[A table 1]

		実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		エチレン-1・ブテン共重合体 20	エチレン-1・ブテン共重合体 35	エチレン-1・ヘキセン共重合体 20	エチレン-1・ヘキセン共重合体 10	エチレン-1・ヘキセン共重合体 15	エチレン-1・ヘキセン共重合体 30	エチレン-1・ヘキセン共重合体 30	エチレン-1・ヘキセン共重合体 30	エチレン-1・ヘキセン共重合体 35
組	エチレン- α -オレフィン共重合体 (MFR=300g/cm ² , 密度0.870g/m)									
	水添テルペン系樹脂 「クリアロンP-105」(安原化学社製) 軟化点100℃	—	25	—	10	—	—	40	—	20
	粘着付 与樹脂 水添芳香族系石油樹脂 「アルコンP-100」(菊川化学社製) 軟化点100℃	45	—	10	25	40	—	—	—	10
	水添脂肪族系石油樹脂 「イーストタックH-100W」(イースタック社製) 軟化点100℃	—	—	30	—	—	45	—	35	10
成	S E P S	—	10	—	25	—	—	10	—	—
		5	—	15	—	15	10	—	10	5
	可 塑 剤	30	30	25	30	30	15	20	25	20
	酸化防止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	紫外線吸収剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
合 計		100.8	100.8	100.8	100.8	100.8	100.8	100.8	100.8	100.8

尚、表中の配合量（数値）は、それぞれ重量部である。

BEST AVAILABLE COPY

[0049]

[A table 2]

		実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
溶融粘度 (160℃ cps)		1000	1万	7000	5000	3000	5万	4万	2.5万	3万
軟 化 点 (℃)		75	84	80	78	76	98	95	87	90
接 着 性 (20℃)	PE+NW *	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	NW+NW	○	○	○	○	○	○	○	○	○
タック力 (20℃)	塗布直後	500	350	400	450	470	250	265	300	290
	1 時間後	500	340	400	440	460	250	260	300	285
しみ出し性 (60℃×1週間後)		○	○	○	○	○	○	○	○	○
熱安定剤	180℃×72時間後の 粘度低下率 (at 160℃)	10	6	7	8	9	2	3	5	4
	180℃×72時間後の色相	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	180℃×72時間後の臭気	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*表中、PEは、ポリエチレンフィルムを示し、NWは、不織布を示す。

[0050]

[Effect of the Invention] The hot-melt-adhesive constituent of this invention does not spoil the aesthetic property of this disposable diaper, even when there is no exudation of a low-molecular-weight object, the tack force disappears after cooling solidification and it uses as adhesives further for the assembly of sanitary goods, such as a disposable diaper.

[Translation done.]